

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 C08G 8/34, C09D 11/10	A1	(11) 国際公開番号 WO00/68289  (43) 国際公開日 2000年11月16日(16.11.00)
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/02918</p> <p>(22) 国際出願日 2000年5月2日(02.05.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/127983 1999年5月10日(10.05.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 荒川化学工業株式会社 (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒541-0046 大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 佐野義和(SANO, Yoshikazu)(JP/JP) 〒575-0061 大阪府四條畷市清滝中町22-22 Osaka, (JP) 富麻逸樹(TOMA, Itsuki)(JP/JP) 〒634-0134 奈良県高市郡明日香村阿部山368-4 Nara, (JP)</p> <p>(74) 代理人 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, MX, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING PHENOL-MODIFIED ROSIN ESTER, PHENOL-MODIFIED ROSIN ESTER, AND USES THEREOF</p> <p>(54)発明の名称 フェノール変性ロジンエステル製造法、フェノール変性ロジンエステル及びその用途</p> <p>(57) Abstract A process for producing a phenol-modified rosin ester by reacting a rosin with a phenol, formaldehyde, and a polyhydric alcohol, characterized in that a rosin or an ester of a rosin with a polyhydric alcohol is reacted with a resol resin obtained in the presence of a volatile base catalyst; a phenol-modified rosin ester obtained by the process; a binder for printing inks which comprises the phenol-modified rosin ester; and a printing ink containing the binder.</p>		

本発明は、ロジン類に、フェノール類、ホルムアルデヒド及び多価アルコールを反応させてフェノール変性ロジンエステルを製造する方法において、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルと、揮発性塩基触媒存在下に得られるレゾール化フェノール樹脂とを反応させることを特徴とするフェノール変性ロジンエステルの製造法を提供するものである。また、本発明は、当該製造法により得られるフェノール変性ロジンエステルを提供するものである。更に、本発明は、当該フェノール変性ロジンエステルを含有する印刷インキ用バインダー、及び該印刷インキ用バインダーを含有する印刷インキを提供するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロバキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ベトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VU	ニューヘブリッド
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

フェノール変性ロジンエステルの製造法、フェノール変性ロジンエステル及びその用途

5

### 技 術 分 野

本発明は、フェノール変性ロジンエステルの新規な製造法、該製造法によって得られるフェノール変性ロジンエステル及びその用途に関する。

10

### 背 景 技 術

フェノール変性ロジンエステルは、印刷インキ用のバインダー等として、好適に使用されている。

従来、フェノール変性ロジンエステルは、ロジン類にフェノール変性工程とエステル化工程を施すことにより製造されている。通常は、(1)ロジン類をフェノール変性した後、多価アルコールによりエステル化する方法、又は(2)ロジン類を多価アルコールによりエステル化した後、フェノール変性する方法が採用されている。また、(1)及び(2)の方法におけるフェノール変性工程としては、(a)

20 レゾール化フェノール樹脂の有機溶剤溶液と、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルとを220～270℃で混合加熱してフェノール変性する方法と、(b)

5 溶解させたロジン類又はロジン類の多価アルコールエステル中にフェノール類及びパラホルムアルデヒドを80～120℃で投入し、レゾール化触媒存在下に一定時間保温した後、200～250℃に昇温してフェノール変性する方法とがある。

しかし、方法（a）の場合には、通常、出発原料のレゾール化フェノール樹脂の製造時にレゾール化触媒として水酸化カルシウム等の不揮発性金属化合物を多量に使用しているため、最終的に得られるフェノール変性ロジン  
10 エステル中に該化合物が多量に残存し、これを用いた印刷インキの性能は満足しうるものではなく、かかるインキ性能の低下を回避するためには、製造されたレゾール化フェノール樹脂中に残存する該化合物を除去する必要がある、そのための操作として水洗工程が不可欠である。  
15 従って、水洗工程において、レゾール化フェノール樹脂を含む反応物の粘度を低下させ、且つ洗浄した水を容易に分離除去できるように、レゾール化フェノール樹脂の製造時に有機溶剤の使用が必須であった。

また、方法（a）のフェノール変性工程においては、  
20 上記のレゾール化フェノール樹脂の有機溶剤溶液が用いられるため、反応系に当該樹脂溶液を一度に多量に供給すると、有機溶剤の突沸等の危険性があり、又有機溶剤

の蒸発潜熱が大きいため反応系の温度が低下したりするので、当該樹脂溶液を反応系に徐々に添加せざるを得ず、その結果として製造時間が長くなるという欠点があり、又レゾール化フェノール樹脂製造時の有機溶剤の使用や水洗工程のための設備、廃水処理設備等が必要であるため、作業工数や設備費が嵩む等の不利がある。

一方、方法（b）の場合には、フェノール変性工程においてフェノール樹脂のレゾール化を同時に行うため、方法（a）に見られるような作業工数や設備費増大の不利は少なく、採算性に優れる。しかしながら、フェノール樹脂の自己縮合と余剰のホルマリンのロジン類への付加が原因で、昨今の印刷インキ用バインダーの要求性能である高分子量且つ高溶解性のフェノール変性ロジンエステルを得ることは困難である。

15

#### 発 明 の 開 示

本発明の目的は、上記従来技術の課題が解消された新規なフェノール変性ロジンエステルの製造法を提供することにある。

20 本発明の他の目的は、上記製造法により得られるフェノール変性ロジンエステルを提供することにある。

本発明の他の目的は、上記フェノール変性ロジンエス

テルを含有する印刷インキ用バインダー及び印刷インキを提供することにある。

本発明の更に他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

- 5      本発明は、ロジン類に、フェノール類、ホルムアルデヒド及び多価アルコールを反応させてフェノール変性ロジンエステルを製造する方法において、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルと、揮発性塩基触媒存在下に得られるレゾール化フェノール樹脂とを反応させることを特徴とするフェノール変性ロジンエステルの製造法を提供するものである。

また、本発明は、当該製造法により得られるフェノール変性ロジンエステルを提供するものである。

- 15      更に、本発明は、当該フェノール変性ロジンエステルを含有する印刷インキ用バインダー、及び該印刷インキ用バインダーを含有する印刷インキを提供するものである。

- 20      本発明者は、前記課題を解決すべく、フェノール変性ロジンエステルの原料成分であるレゾール化フェノール樹脂に着目して鋭意検討を重ねた結果、前記方法（a）のフェノール変性工程において、特に、上記特定のレゾール化フェノール樹脂を使用することにより、高分子量

且つインキ用等の溶剤に対する高溶解性のフェノール変性ロジンエステルを、比較的簡素な設備により、短時間で製造できること、得られたフェノール変性ロジンエステルは改良された印刷適性を有する印刷インキ用のバイ  
5     ンダーとして好適であること等を見出した。

本発明は、かかる新規な諸知見に基づいて完成されたものである。

本発明製造法においては、フェノール変性ロジンエステルを製造するに当たり、フェノール変性工程における  
10     レゾール化フェノール樹脂として、揮発性塩基触媒存在下に、必要に応じて密閉加圧下に、フェノール類とホルムアルデヒドとを反応させて得られるレゾール化フェノール樹脂を使用することを必須とする。これにより、次のような種々の利点を得られる。

15     即ち、上記レゾール化フェノール樹脂は、従来のレゾール化触媒である不揮発性金属化合物を含んでいないので、レゾール化フェノール樹脂製造後の水洗作業が不要となる。従って、該レゾール化フェノール樹脂の製造を無溶剤で行うことができる。また、レゾール化フェノ  
20     ール樹脂の製造を密閉加圧下で行なうことにより、ホルムアルデヒドや揮発性塩基触媒の系外散逸を防止でき、レゾール化工程時間も大幅に短縮できる。更に、該レゾー

ル化フェノール樹脂が実質的に溶剤を含んでいないため、フェノール変性工程における当該樹脂の添加速度が制限されず、フェノール変性工程時間を大幅に短縮できる。

- また、当該レゾール化フェノール樹脂を原料成分として得られるフェノール変性ロジンエステルは、上記の製造上の優位性に加えて、残存揮発性塩基触媒に起因すると思われるが、意外にも印刷インキ用バインダーとして使用した場合に従来のフェノール変性ロジンエステルに比して各種印刷適性が優れるものである。これにより、
- 5 各種印刷適性に優れた印刷インキを提供することができる。

本発明では、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルに、特定のレゾール化フェノール樹脂を反応させてフェノール変性ロジンエステルを製造する。

- 15 本発明のフェノール変性ロジンエステルの原料となるロジン類としては、各種のものを使用でき、たとえば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水添ロジン、重合ロジン、不均斉化ロジン等があげられる。

- 20 本発明におけるレゾール化フェノール樹脂の原料用フェノール類としては、フェノール、パラオクチルフェノール、パラノニルフェノール、パラドデシルフェノール、



パラブチルフェノール、ビスフェノール A、フェニルフェノール、パラアミノフェノール、パラエチルフェノール等があげられる。

また、当該レゾール化フェノール樹脂の他の原料であるホルムアルデヒドとしては、パラホルムアルデヒド又はホルマリン水溶液を使用できる。ホルムアルデヒドの使用量（パラホルムアルデヒドの場合はホルムアルデヒドに換算）は、フェノール類 1 モルに対して、0.5 ～ 3 モル程度である。ホルムアルデヒドの使用量が 0.5  
5  
10  
15  
モルより少ない場合には、得られるフェノール変性ロジンエステルは高分子量化し難くなる傾向がある。また、3 モルを超える場合には、得られるフェノール変性ロジンエステルは高分子量化するが、溶解性が悪くなる傾向がある。これらの観点から、ホルムアルデヒドの使用量の上限は 2.5 モル以下、下限は 1.5 モル以上が好ましい。

本発明では、揮発性塩基触媒の存在下にフェノール類及びホルムアルデヒドを反応させて得られるレゾール化  
20  
フェノール樹脂を用いることが必須とされる。

当該レゾール化フェノール樹脂を得るための反応条件としては、触媒として揮発性塩基触媒を用いる他は特に

限定されないが、フェノール類のレゾール化反応温度は、  
80～200℃程度とするのが好ましい。80℃未満の  
場合にはレゾール化反応速度が著しく遅く、又200℃  
を超える場合はレゾール化反応の制御が困難になる。こ  
5 れらの観点から当該レゾール化反応温度の上限は160  
℃、下限は90℃が特に好ましい。

上記反応温度域でレゾール化反応させる場合は、通常、  
ホルムアルデヒドが気化し、反応生成水が沸騰するため、  
使用する反応容器としては、耐圧仕様のものが好ましい。  
10 また、該レゾール化反応を密閉加圧下で行なえばフェノ  
ール類、ホルマリン、揮発性塩基触媒の系外散逸を防止  
し得るため、反応温度を上げて反応時間を更に短縮でき、  
例えば1.0MPaの加圧条件下では180℃程度で行  
なうことが可能となり、例えば従来数時間を要した反応  
15 を僅か5分で完結させることができる。しかも、高温で  
樹脂の粘度が低下するためレゾール化反応を無溶剤下で  
好適に行なうことができる。この場合、本来不要な溶剤  
を用いる必要がないため、収量も大幅に増加して更に経  
済性が増す。但し、レゾール化反応における溶剤の使用  
20 を禁ずるものではなく、必要ならば、適宜溶剤を使用し  
ても差し支えない。

本発明では、原料成分として使用するレゾール化フェ

ノール樹脂としては、重量平均分子量が低過ぎるとこれを用いて製造される樹脂の溶解性が低くなり、高過ぎるとこれを用いて製造される樹脂の粘度が低くなるため、500～2,500程度のものが好ましい。

- 5      レゾール化フェノール樹脂の製造に用いる揮発性塩基触媒としては、通常約200℃以下の沸点又は分解温度を有するものが好ましい。具体的には、例えば、アンモニア水溶液、ヘキサメチレンテトラミン等のアンモニア発生物質；アミン類として、メチルアミン、エチルアミン、
- 10      プロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、セチルアミン等の脂肪族第一アミン；
- 15      ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジアミルアミン等の脂肪族第二アミン；トリメチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族第三アミン；アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン等の脂肪族不飽和アミン；
- 20      シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式アミン；ベンジルアミン、ジベンジルアミン、トリベンジルア

ミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、 $\alpha$ -ナフチルアミン、 $\beta$ -ナフチルアミン等の芳香族アミン；その他モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール類等を挙げることができる。また、エチレンジアミン等の多価アミン類；その他、ピリジン類、ピペリジン類、ピペラジン類、ピラジン類、アニリン類等も使用できる。更には、上記各種の例示化合物と弱酸との塩、上記各種の例示化合物の4級アンモニウム塩も使用できる。これらの中でも、触媒活性、沸点、安全性、取扱い性等の観点から、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン等が好ましい。

15 当該揮発性塩基触媒の使用量は、レゾール化フェノール樹脂の製造における所要時間や、後述するように、得られるフェノール変性ロジンエステルの諸特性のうち残存窒素分等を考慮して適宜に決定するのがよい。

20 レゾール化フェノール樹脂の使用量は、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステル100重量部に対して、通常、20重量部以上である。20重量部未満では高分子量の目的物を得ることは困難である。一方、コス

ト面からはレゾール化フェノール樹脂の使用量の上限は、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステル 100 重量部に対して、通常、200 重量部以下である。

また、ロジン類をエステル化する成分である多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン等があげられる。多価アルコールの使用量は、（多価アルコールの  $-OH$  当量）／（ロジン類の  $-COOH$  当量）の比で 0.3 ～ 1.5 程度が好ましい。この当量比が 0.3 より小さくなると高分子量の目的物を得ることが困難であり、当量比が 1.5 を超えると得られたフェノール変性ロジンエステル 15 の溶解性が悪くなる傾向がある。以上の観点から、多価アルコールの使用量は前記当量比で 0.5 ～ 1.3 程度となるようにするのがより好ましい。

本発明のフェノール変性ロジンエステルの製造においては、任意成分として、ジシクロペンタジエン等の石油樹脂類；亜麻仁油、大豆油、桐油、ひまし油、なたね油、綿実油、やし油等の油脂類；オレイン酸、ステアリン酸、ラウリン酸、イソステアリン酸、ダイマー酸等の脂肪酸

等を使用することもできる。これらの任意成分の使用量は、ロジン類 100 重量部に対して、100 重量部程度以下とするのが好ましい。

5 本発明では、ロジン類に、レゾール化フェノール樹脂及び多価アルコールを反応させてフェノール変性ロジンエステルを製造するが、その方法としては、(1)ロジン類をレゾール化フェノール樹脂でフェノール変性した後、多価アルコールによりエステル化する方法、(2)ロジン類を多価アルコールによりエステル化してロジン類の多価  
10 アルコールエステルとした後、当該エステルをレゾール化フェノール樹脂でフェノール変性する方法、(3)ロジン類、レゾール化フェノール樹脂及び多価アルコールを同時に仕込んで反応させる方法等を適宜採用できる。

上記フェノール変性ロジンエステルの製造における反  
15 応条件は、特に制限されず、公知の条件を採用できる。一般的には、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルのフェノール変性の反応温度は通常 180 ~ 270 °C 程度で、反応時間は、通常 3 ~ 5 時間程度である。また、エステル化工程の温度は、通常、230 ~ 280  
20 °C 程度であり、反応時間は 10 ~ 16 時間程度である。上記エステル化工程では、必要により、エステル化触媒を使用することもできる。

得られる本発明のフェノール変性ロジンエステルは、  
前記従来の方法（a）により得られたものと対比して、  
印刷インキ用バインダーとして勝るとも劣らない諸特性  
を発揮するものである。また、本発明のフェノール変性  
5 ロジンエステルの製造法に従えば、容易に高分子量且つ  
高溶解性を有するフェノール変性ロジンエステルを得る  
ことができる。

当該フェノール変性ロジンエステルの諸特性値は、印  
刷インキ用バインダーとする場合、該バインダーを用い  
10 て調製された印刷インキの耐乳化性、耐版汚れ性等の印  
刷適性に多大の影響を及ぼすため、慎重に決定されねば  
ならず、次のような範囲であることが望ましい。

即ち、当該フェノール変性ロジンエステルの酸価は、  
10～40 mg KOH / g、好ましくは15～30 mg  
15 KOH / gであるのが望ましい。ポリスチレン換算によ  
る重量平均分子量は1万～50万、好ましくは2万～2  
0万であるのが望ましい。軟化点（環球法）は140～  
190℃、好ましくは150～180℃であるのが望ま  
しい。

20 また、当該フェノール変性ロジンエステル中の残存窒  
素分（触媒酸化変換法による微量全窒素分析法）は10  
～1,000 ppm、好ましくは30～500 ppmで

あるのが望ましい。ここに、当該残存窒素分は、レゾール化フェノール樹脂の製造に用いられる揮発性塩基触媒に由来するものであり、揮発性塩基触媒そのものの形態で当該フェノール変性ロジンエステル中に残存するもの、  
5 揮発性塩基触媒が何らかの形態で当該フェノール変性ロジンエステルの分子中に結合しているもののいずれでもよい。

更に、当該フェノール変性ロジンエステルの石油系溶剤（沸点範囲  $276 \sim 313^{\circ}\text{C}$ 、アニリン点  $69^{\circ}\text{C}$ ）に  
10 対する溶解性（ $25^{\circ}\text{C}$ ）は、2倍以上、好ましくは5倍以上であるのが望ましい。当該溶剤としては、例えば、インキ用溶剤等として使用されている「5号ソルベント」（日石三菱（株）製、商品名）が挙げられる。かかる溶解性の評価方法は次の通りである。まず当該フェノール  
15 変性ロジンエステル 1.0 g を試験管に取り、ここに当該ソルベントを 2.0 g 加えて  $180^{\circ}\text{C}$  において加熱溶解した後、 $25^{\circ}\text{C}$  迄冷却する。ついで、必要に応じて当該ソルベントを追加して行き、濁りを生じた時点を終点とする。終点における当該フェノール変性ロジンエステル  
20 ル 1.0 g に対する使用ソルベントの総 g 数（g / g）で示す。

前記の諸特性値が当該範囲を逸脱する場合には、これ



を印刷インキ用バインダーとして用いると、印刷性能の劣るインキとなるので、好ましくない。

5 本発明により得られるフェノール変性ロジンエステルは、例えば、印刷インキ用バインダーとして好適に使用できる。このバインダーを使用した印刷インキは、特にオフセット印刷に使用しうるほか、水なし平版印刷、凸版印刷、グラビア印刷等にも好適に使用することができる。

10 本発明のフェノール変性ロジンエステルを用いて印刷インキ用バインダーを得る場合には、通常、このロジンエステルと石油系溶剤、乾性油又は半乾性油とを加熱溶解し、必要に応じてゲル化剤等を適宜配合して、バインダーを調製できる。また、当該印刷インキ用バインダーを使用して印刷インキを調製するにあたっては、通常の方法により、各種公知の顔料、非芳香族系溶剤、乾性油、  
15 耐摩擦性向上剤、ドライヤー等の各種添加剤等を適宜配合して練肉すれば良い。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 以下に本発明の実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。各例中において使用する「部」及び「%」は、いずれも重量基準である。

## 比較製造例 1

(従来のレゾール化フェノール樹脂を水洗することなく、製造する例)

- 攪拌機、水分離器付き還流冷却器及び温度計を備えた
- 5 反応容器に、p-オクチルフェノール 4, 0 0 0 部、9  
2 % パラホルムアルデヒド 1, 8 0 0 部及びキシレン 2,  
0 0 0 部を仕込み、6 0 °C まで昇温させながら加熱溶解  
した後、レゾール化触媒として水酸化カルシウム 7 2 部  
を加えた。次いで、9 0 °C に昇温し 4 時間反応させて、
- 10 重量平均分子量 7 4 0 のレゾール化フェノール樹脂溶液  
(固形分 6 5 %) を得た。

## 比較製造例 2

(従来のレゾール化フェノール樹脂を水洗処理して製造する例)

- 15 比較製造例 1 で得たレゾール化フェノール樹脂溶液 7,  
5 0 0 部に所定量の塩酸を加えて、内容物の pH を約 4  
に調整した。当該内容物を温水 3, 0 0 0 部で水洗した  
後、2 時間静置して油層を分離し、重量平均分子量 7 4  
5 のレゾール化フェノール樹脂溶液 (固形分 6 5 %) を
- 20 得た。

## 製造例 1

(レゾール化フェノール樹脂を加圧下に製造する例)

攪拌機、内圧計、水分離器付き還流冷却器及び温度計を備えた 1. 5 M P a の耐圧反応容器に、p-オクチルフェノール 4, 0 0 0 部及び 9 2 % パラホルムアルデヒド 1, 3 0 0 部を仕込み、密閉加圧下に 8 0 °C まで昇温させながら加熱溶解させた後、レゾール化触媒としてトリエチルアミン 1 2 0 部を加えた。次いで、1 4 5 °C まで昇温し 5 分間反応させて、重量平均分子量 7 4 6 のレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 9 5 %）を得た。

#### 製造例 2

10 （レゾール化フェノール樹脂を加圧下に製造する例）

前記の耐圧反応容器に、p-オクチルフェノール 4, 0 0 0 部及び 9 2 % パラホルムアルデヒド 1, 0 5 0 部を仕込み、密閉加圧下に 8 0 °C まで昇温させながら加熱溶解させた後、レゾール化触媒としてトリエチルアミン 1 2 0 部を加えた。次いで、1 2 5 °C まで昇温し 3 0 分間反応させて、重量平均分子量 7 5 5 のレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 9 5 %）を得た。

#### 製造例 3

（レゾール化フェノール樹脂を加圧下で製造する例）

20 前記の耐圧反応容器に、p-オクチルフェノール 4, 0 0 0 部及び 9 2 % パラホルムアルデヒド 1, 0 5 0 部を仕込み、密閉加圧下で 8 0 °C まで昇温させながら加熱

溶解させた後、レゾール化触媒としてトリメチルアミン 70 部を加えた。次いで、125℃まで昇温し30分間反応させて、重量平均分子量782のレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分95%）を得た。

#### 5 製造例 4

（レゾール化フェノール樹脂を常圧下で製造する例）

反応容器に、p-オクチルフェノール4,000部及び92%パラホルムアルデヒド1,050部を仕込み、80℃まで昇温させながら加熱溶解させた後、レゾール  
10 触媒としてジメチルアミノエタノール110部を加えた。次いで、90℃まで昇温し4時間反応させて、重量平均分子量715のレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分95%）を得た。

各製造例において得られたレゾール化フェノール樹脂  
15 の重量平均分子量、レゾール化フェノール樹脂製造時の反応時間及び反応温度を表1に示す。

表 1

	重量平均 分子量	反応時間 (分)	反応温度 (℃)
製造例 1	746	5	145
製造例 2	755	30	125
製造例 3	782	30	125
製造例 4	715	240	90
比較製造例 1	740	240	90
比較製造例 2	745	240	90

## 実施例 1

攪拌機、水分離器付き還流冷却器及び温度計を備えた反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら 230℃まで昇温した。ついで、  
5 ペンタエリスリトール 170 部を加え均一混合状態下に、エステル化触媒として水酸化カルシウム 4 部を加えた後、280℃に昇温した。この際、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。同温度で 8 時間反応させ酸価 25 mg KOH / g 以下になったところで 25  
10 0℃まで冷却した。ついで、同温度下、製造例 1 で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 95%）1, 100 部を 4 時間かけて滴下した後、しばらく保温し、所定の樹脂粘度となったことを確認して、フェノール変性ロジンエステルを得た。このロジンエステルは、酸価  
15 22 mg KOH / g、重量平均分子量（ポリスチレン換算）4.3 万、軟化点（環球法）169℃、残存窒素分（触媒酸化変換法による微量全窒素分析法、使用測定装置：三菱化学（株）製、商品名「TN-10 型」）は 200 ppm、石油系炭化水素溶剤（沸点範囲 276～3  
20 13℃、アニリン点 69℃）として「5 号ソルベント」（日石三菱（株）製、商品名）を用いたときの溶解性（25℃）は 20 倍以上であった。

## 実施例 2

前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら 250℃まで昇温した。ついで、製造例 2 で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 95%）1, 050 部を 3 時間かけて滴下した後、グリセリン 170 部を加え、250℃に保った。この間、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。同温度下、8 時間反応させ、酸価 25 mg KOH/g 以下になったことを確認後、フェノール変性ロジンエステルを得た。

## 実施例 3

前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら 250℃まで昇温した。ついで、製造例 3 で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 95%）1, 050 部を 3 時間かけて滴下した後、グリセリン 170 部を加え、250℃に保った。この間、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。同温度下、8 時間反応させ、酸価 25 mg KOH/g 以下になったことを確認後、フェノール変性ロジンエステルを得た。

## 実施例 4

前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒

素雰囲気下に加熱溶解させながら 250℃まで昇温した。  
ついで、製造例 4 で得られたレゾール化フェノール樹脂  
溶液（固形分 95%）1, 050 部を 3 時間かけて滴下  
した後、グリセリン 170 部を加え、250℃に保った。  
5 この間、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収し  
た。同温度下、8 時間反応させ、酸価 25 mg KOH /  
g 以下になったことを確認後、フェノール変性ロジンエ  
ステルを得た。

#### 実施例 5

- 10 前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒  
素雰囲気下に加熱溶解させながら 230℃まで昇温した。  
ついで、ペンタエリスリトール 85 部とグリセリン 10  
部を加え均一混合状態下、285℃に昇温した。この間、  
水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。同温  
15 度下、3 時間反応させ酸価 80 mg KOH / g になった  
ところで 250℃まで冷却した。ついで、製造例 2 で得  
られたレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分 95%）  
1, 200 部を 4 時間かけて滴下した後、グリセリン 8  
0 部を加えた後、6 時間程度反応を続けた。この間、水  
20 分離器付き還流冷却器より生成水を回収した。酸価 20  
mg KOH / g 以下になったことを確認して、フェノール  
変性ロジンエステルを得た。

## 比較例 1

前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら 230℃まで昇温した。ついで、ペンタエリスリトール 170 部を加え均一混合状態下に、エステル化触媒として水酸化カルシウム 4 部を加えた後、280℃まで昇温した。この際、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。酸価 25 mg KOH/g 以下になったところで 250℃まで冷却し、比較製造例 1 で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液 (固形分 65%) 1, 600 部を 12 時間かけて滴下した。この間、水分離器付き還流冷却器によりキシレンと水を回収した。レゾール化フェノール樹脂の滴下終了後、1 時間保温して、フェノール変性ロジンエステルを得た。

## 比較例 2

15 前記反応容器にガムロジン 1, 800 部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら 230℃まで昇温した。ついで、ペンタエリスリトール 170 部を加え均一混合状態下に、エステル化触媒として水酸化カルシウム 4 部を加えた後、280℃まで昇温した。この際、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。酸価 25 mg KOH/g 以下になったところで 250℃まで冷却し、比較製造例 2 で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液



(固形分 65%) 1, 600部を12時間かけて滴下した。この間、水分離器付き還流冷却器によりキシレンと水を回収した。レゾール化フェノール樹脂の滴下終了後、1時間保温して、フェノール変性ロジンエステルを得た。

#### 5 比較例 3

前記反応容器にガムロジン 1, 800部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら250℃まで昇温した。ついで、比較製造例2で得られたレゾール化フェノール樹脂溶液(固形分 65%) 1, 530部を7時間かけて  
10 滴下した後、グリセリン 170部を加え同温度で12時間反応させて、フェノール変性ロジンエステルを得た。この間、水分離器付き還流冷却器を用いて、キシレンと水の回収を行った。該ロジンエステルは、酸価 24 mg KOH/g、軟化点 175℃、前記「5号ソルベント」  
15 を用いたときの溶解性(25℃) 11.5倍、重量平均分子量 6.5万であった。

#### 比較例 4

前記反応容器にガムロジン 1, 800部を仕込み、窒素雰囲気下に加熱溶解させながら230℃まで昇温した。  
20 ついで、ペンタエリスリトール 85部とグリセリン 10部を加え均一混合し、285℃に昇温した。この間、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。同温度

下、3時間反応させ酸価80mg KOH/gになったところで250℃まで冷却し、比較製造例2で製造したレゾール化フェノール樹脂溶液（固形分65%）1,600部を7時間かけて滴下した後、グリセリン80部を加え、6時間程度反応を続けた。この際、水分離器付き還流冷却器により生成水を回収した。酸価20mg KOH/g以下になったところで還流を止め、同温度でしばらく保温し所定の樹脂粘度となったことを確認して、フェノール変性ロジンエステルを得た。

- 10 各実施例及び比較例で得られたフェノール変性ロジンエステルの諸特性、及び当該ロジンエステルの製造時間を表2に示す。

表 2

	酸価 (mgKOH/g)	軟化点 (℃)	重量平均 分子量	残存窒素 分(ppm)	溶解性 (g/g)	製造時間 (hr)
15 実施例1	22	169	4.3万	200	20<	18
実施例2	24	175	6.5万	120	12.2	16
実施例3	24	174	6.0万	100	14	16
実施例4	24	175	6.2万	150	12.0	16
実施例5	19	176	12.2万	160	20<	20
比較例1	22	170	4.4万	—	18	24
比較例2	22	172	4.3万	—	20<	24
20 比較例3	24	175	6.5万	—	11.5	24
比較例4	19	178	12.0万	—	20<	27

印刷インキの調製

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 4 で得られた各フェノール変性ロジンエステル 43 部を、アマニ油 20 部及び「A F ソルベント 6 号」（日石三菱（株）製、商品名、沸点範囲 302 ~ 321 °C の水添石油系炭化水素溶剤）45 部に、180 °C において混合溶解してワニスを得た。このワニス 100 部に対し、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート（川研ファインケミカル（株）製、商品名「ALCH」）0.5 部を添加し、190 °C で 1 時間反応させ、ゲルワニスを得た。このゲルワニスを用いて、次の配合割合で 3 本ロールミルにより練肉して印刷インキとした。

	紅顔料	18 部
	上記ゲルワニス	70 ~ 78 部
	「A F ソルベント 6 号」	3 ~ 11 部
15	ドライヤー	1 部

上記配合に基づいてインキのタック値が  $8.5 \pm 0.5$ 、フロー値が  $18 \pm 0.5$  となるよう適宜調整した。

上記紅顔料としては「ブリリアントカーミン 6 B」（東洋インキ製造（株）製、商品名）を、ドライヤーとしてはナフテン酸コバルトを、それぞれ用いた。

上記で得られた印刷インキの性能試験を、次のようにして、行った。

光沢：インキ 0. 27 ml を J I S K 5 7 0 1 に準じて、「R I テスター」（石川島産業機械（株）製）を使用し、上質紙上に展色する。この展色試料を 25℃の雰囲気下で 24 時間乾燥後、J I S Z 8 7 4 1 に準じて 60 度鏡面光沢（％）を測定する。

耐乳化性：インキ 3. 9 ml を動的乳化試験機（日本レオロジー機器（株）製）上に展色し、200 rpm にて純水を 5 ml / 分の速度で供給し、このインキ中の水分量を赤外水分計で測定した。乳化率を、次式に従って、算出した。

乳化率（％）＝〔（インキ中に含まれる水の重量）／（インキ中に含まれる水の重量＋インキの重量）〕×100

耐ミスチング性：25℃に空調された室内においてインキ 2. 7 ml を J I S K 5 7 0 1 に規定されるインコーメーターのロール上に塗布し、更に手動でロールを回転させインキを均一にロール上に展開させる。ロールから 10 cm の距離に白紙を保持し、ロールを 1, 200 rpm で 2 分間回転させる。この白紙上に飛散したインキ量を、次の基準で、目視によって判定する。A：インキの飛散が殆どなし、B：インキの飛散がかなりある。実機印刷機と同様に飛散量が少ないものが好ましい。

乾燥性：インキ 0. 27 ml を J I S K 5 7 0 1 に準

じて、「R I テスター」(石川島産業機械(株)製)を使用し、硫酸紙上に展色する。その展色面に硫酸紙を重ねてC型乾燥試験機((株)東洋精機製作所製)に当て紙用硫酸紙が外側になるように回転ドラムに巻き付ける。

- 5 おもり及び押し圧歯車を当て紙用硫酸紙の上に静かに降ろし、ドラムを回転させ、押し圧歯車の歯形が当て紙に殆ど移らなくなった時間を乾燥時間(hr)とする。

耐版汚れ性：軽オフセット印刷機(リョービ(株)製「2800CD」)を使用し、水ダイヤルを汚れが生じる直前まで絞った状態で1,000枚印刷を行う。その後、次の基準で、目視によって版上の汚れを判定する。  
10 A：汚れなし、B：わずかに汚れあり、C：汚れが著しい。

上記の各性能試験結果を、表3に示す。

15

表 3

	光沢 (%)	乳化率 (%)	耐ミスト 性	乾燥時間 (hr)	耐版汚 れ性
実施例1	70	40	B	5	A
実施例2	60	38	A	4.5	A
実施例3	61	40	A	4.5	A
実施例4	60	42	A	4.5	A
実施例5	75	30	A	4.5	A
比較例1	35	65	A	4.5	C
比較例2	62	52	B	5	A
比較例3	58	40	A	4.5	B
比較例4	70	35	A	4.5	A

20

表 3 から明らかなように、従来の金属化合物触媒下に製造された比較製造例 1 のレゾール化フェノール樹脂（洗浄処理なし）を用いて得られる比較例 1 のフェノール変性ロジンエステルは、これをバインダーとして用いた印刷インキとしての性能である光沢、耐乳化性（乳化率）、耐版汚れ性の点で劣悪であることが判る。また、従来の金属化合物触媒下に製造された比較製造例 2 のレゾール化フェノール樹脂（洗浄処理あり）を用いて得られる比較例 2 ～ 4 のフェノール変性ロジンエステルも、これをバインダーとして用いた印刷インキとしての性能の点で十分満足しうるものではない。これに対し、実施例 1 ～ 5 の本願発明フェノール変性ロジンエステルは、これをバインダーとして用いた印刷インキとしての性能で格段に優れることが明らかである。

本発明の製造法によれば、原料のレゾール化フェノール樹脂の製造時間を大幅に短縮でき、しかもレゾール化反応を無溶剤下で行なうことができる。また、本発明の製造法によれば、フェノール変性ロジンエステルの製造設備を簡素化でき、且つ当該エステルの製造時間を大幅に短縮できる。また、本発明のフェノール変性ロジンエステルは、従来法で得られるフェノール変性ロジンエステルと同様の樹脂恒数を有するものの、印刷インキ用の

バインダーとして優れた性能を発揮するものである。

5

10

15

20

## 請 求 の 範 囲

1. ロジン類に、フェノール類、ホルムアルデヒド及び多価アルコールを反応させてフェノール変性ロジンエステルを製造する方法において、ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルと、揮発性塩基触媒存在下に得られるレゾール化フェノール樹脂とを反応させることを特徴とするフェノール変性ロジンエステルの製造法。
- 5
2. レゾール化フェノール樹脂が、フェノール類及びホルムアルデヒドを、80～200℃で反応させてなるものである請求項1記載の製造法。
- 10
3. レゾール化フェノール樹脂が、フェノール類及びホルムアルデヒドを、密閉加圧下に反応させてなるものである請求項1記載の製造法。
- 15
4. レゾール化フェノール樹脂における揮発性塩基触媒が、アミン類である請求項1に記載の製造法。
- 20
5. レゾール化フェノール樹脂が、フェノール類1モルに対してホルムアルデヒド0.5～3モル反応させたものである請求項1に記載の製造法。



6. ロジン類が、ガムロジン、ウッドロジン、トール油  
ロジン、蒸留ロジン、水添ロジン、重合ロジン及び不均  
斉化ロジンからなる群から選ばれた少なくとも一種であ  
る請求項 1 に記載の製造法。

7. フェノール変性ロジンエステルが、ロジン類にレゾ  
ール化フェノール樹脂を反応させた後、これに多価アル  
コールを反応させて得られるものである請求項 1 に記載  
の製造法。

8. フェノール変性ロジンエステルが、ロジン類に多価  
アルコールを反応させてロジン類の多価アルコールエス  
テルとした後、これにレゾール化フェノール樹脂を反応  
させて得られるものである請求項 1 に記載の製造法。

9. ロジン類又はロジン類の多価アルコールエステルと、  
レゾール化フェノール樹脂との反応温度が、180～2  
70℃である請求項 1 に記載の製造法。

10. 請求項 1 に記載の製造法により得られるフェノー  
ル変性ロジンエステル。

- 1 1. 酸価が、10～40 mg KOH / g である請求項  
10に記載のフェノール変性ロジンエステル。
- 5 1 2. ポリスチレン換算による重量平均分子量が、1万  
～50万である請求項10に記載のフェノール変性ロジ  
ンエステル。
- 10 1 3. 軟化点（環球法）が、140～190℃である請  
求項10に記載のフェノール変性ロジンエステル。
- 15 1 4. 揮発性塩基触媒由来の残存窒素分（触媒酸化変換  
法による微量全窒素分析法にて測定）が、10～1,0  
00 ppmである請求項10に記載のフェノール変性ロ  
ジンエステル。
- 20 1 5. 石油系炭化水素溶剤（沸点範囲276～313℃、  
アニリン点69℃）に対する溶解性（25℃）が、2倍  
以上である請求項10に記載のフェノール変性ロジンエ  
ステル。
- 1 6. 請求項10に記載のフェノール変性ロジンエステ

ルを含有してなる印刷インキ用バインダー。

17. 請求項16に記載の印刷インキ用バインダーを含有してなる印刷インキ。

5

10

15

20



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02918

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>7</sup> C08G 8/34, C09D 11/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G 8/00- 8/38  
C09D 11/00- 11/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAS ONLINE  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 63-86771, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 18 April, 1988 (18.04.88),	1,4-6,8-11, 15-17
A	Claims; page 2, upper right column, lines 12 to 14; page 2, lower left column, lines 3 to 4 and line 8; page 3, upper right column, lines 6 to 9 (Family: none)	2,3,7,12-14
X	JP, 7-126338, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 16 May, 1995 (16.05.95),	1,4-6,9,10, 12,13,16,17
A	Claims; page 3, right column, lines 3 to 4, and lines 44 to 50 (Family: none)	2,3,7,8,11,14, 15
X	JP, 55-27373, A (ARAKAWA CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 27 February, 1980 (27.02.80),	1,2,4-11,13, 15-17
A	Claims; page 2, upper right column, lines 16 to 20; page 2, lower right column, lines 10 to 20; page 3, upper right column, lines 12 to 15; page 4, lower right column, lines 1 to 5, line 8, page 5, and upper left column, lines 6 to 10 (Family: none)	3,12,14
A	JP, 62-143918, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
09 August, 2000 (09.08.00)

Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02918

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	27 June, 1987 (27.06.87), Claims; page 2, lower right column, lines 8 to 10 (Family: none)	
A	JP, 8-267910, A (New Oji Paper Co., Ltd.), 15 October, 1996 (15.10.96), Claims; page 3, left column, lines 13 to 16 (Family: none)	1-17
A	EP, 62786, A (Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft), 20 October, 1982 (20.10.82), Claims & AT, 8101513, A	1-17

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 8/34, C09D 11/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G 8/00- 8/38  
C09D 11/00- 11/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
日本国実用新案登録公報 1996-2000年  
日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE  
WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 63-86771, A (東洋インキ製造株式会社) 18.4月.1988(18.04.88)	1,4-6,8-11, 15-17
A	特許請求の範囲, 第2頁右上欄第12-14行, 第2頁左下欄第3-4行及び 第8行, 第3頁右上欄第6-9行(ファミリーなし)	2,3,7,12-14
X	J P, 7-126338, A (東洋インキ製造株式会社) 16.5月.1995(16.05.95)	1,4-6,9,10, 12,13,16,17
A	特許請求の範囲, 第3頁右欄第3-4行及び第44-50行 (ファミリーなし)	2,3,7,8,11,14 15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.08.00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5 5 - 2 7 3 7 3, A (荒川化学工業株式会社) 2 7. 2 月. 1 9 8 0 (2 7. 0 2. 8 0)	1, 2, 4-11, 13, 15-17
A	特許請求の範囲, 第2頁右上欄第16~20行, 第2頁右下欄第10~20行, 第3頁右上欄第12~15行, 第4頁右下欄第1~5行及び第8行, 第5頁左上欄第6~10行(ファミリーなし)	3, 12, 14
A	J P, 6 2 - 1 4 3 9 1 8, A (東洋インキ製造株式会社) 2 7. 6 月. 1 9 8 7 (2 7. 0 6. 8 7) 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第8~10行(ファミリーなし)	1-17
A	J P, 8 - 2 6 7 9 1 0, A (新王子製紙株式会社) 1 5. 1 0 月. 1 9 9 6 (1 5. 1 0. 9 6) 特許請求の範囲, 第3頁左欄13~16行(ファミリーなし)	1-17
A	E P, 6 2 7 8 6, A (Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft) 2 0. 1 0 月. 1 9 8 2 (2 0. 1 0. 8 2) 特許請求の範囲& A T, 8 1 0 1 5 1 3, A	1-17